

DERWENT-ACC-NO: 1997-529910

DERWENT-WEEK: 199749

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gas-storing organo:metallic  
complex - composed of  
divalent metal ion, bidentate  
organic ligand, and  
carboxylic acid derivative

PATENT-ASSIGNEE: OSAKA GAS CO LTD[OSAG]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0040818 (February 28, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE
LANGUAGE		MAIN-IPC
JP 09227572 A		September 2, 1997
N/A	006	C07F 001/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR
APPL-NO	APPL-DATE
JP 09227572A	N/A
1996JP-0040818	February 28, 1996

INT-CL (IPC): B60K015/06, C07C007/12 ,  
C07C009/04 , C07F001/08 ,  
C10L003/06 , C10L003/10 , F01K027/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09227572A

BASIC-ABSTRACT:

An organometal complex capable of storing gas,  
which is composed of a divalent

metal ion, a bidentatable organic ligand having atoms co-ordinated to the above-mentioned metal on at both terminals of the rigid skeleton and 2,3-pyrazine carboxylic acid, is claimed. Production of the above organometal complex having lamellar structure is also claimed, which comprises mixing a solution of a divalent metal ion, a solution of a bidentatable organic ligand having atoms co-ordinated to the above-mentioned metal ion at both terminals of the rigid skeleton and a solution of 2,3-pyrazine carboxylic acid at a given ratio and allowing the reaction to proceed. A gas storing device is also claimed, which is prepared by placing the above-mentioned organometal complex in the space provided inside an autoclave having the outlet and inlet of gas. An automobile driven by utilising, as the energy source, the gas supplied from the above-mentioned gas storing device installed in the automobile is also claimed.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: GAS STORAGE ORGANO METALLIC COMPLEX  
COMPOSE DIVALENT METAL ION  
BIDENTATE ORGANIC LIGAND CARBOXYLIC  
ACID DERIVATIVE

DERWENT-CLASS: E12 J06 Q13 Q51

CPI-CODES: E05-L03B; J06-B06;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A204 A212 A220 A238 A256 A382 A425 A427 A428

A429  
A430 A546 A548 A680 A960 C710 F000 F012 F013  
F014  
F019 F431 F499 F551 G013 G019 G100 H721 J0  
J012  
J1 J112 L143 L145 L199 M111 M113 M116 M119  
M126  
M133 M280 M312 M320 M321 M332 M342 M382 M391  
M411  
M510 M520 M521 M522 M530 M531 M532 M540 M630  
M710  
M720 M903 M904 N104 N209 N262 N309 N362 N382  
N512  
R038  
Markush Compounds  
199749-B0501-N 199749-B0501-P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1759S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-168758  
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-441390

PAT-NO: JP409227572A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09227572 A

TITLE: GAS-STORING ORGANOMETALLIC  
COMPLEX, ITS PRODUCTION,  
GAS-STORING APPARATUS AND  
AUTOMOBILE FURNISHED WITH  
GAS-STORING APPARATUS

PUBN-DATE: September 2, 1997

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME

SEKI, KENJI

KITAGAWA, SUSUMU

KONDO, MITSURU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OSAKA GAS CO LTD

N/A

APPL-NO: JP08040818

APPL-DATE: February 28, 1996

INT-CL (IPC): C07F001/08, B60K015/06 , C07C007/12  
, C07C009/04 , C10L003/10  
, C10L003/06 , F01K027/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new metal complex having gas-storing property, a gas- storing apparatus using the gas-storing property of the complex and an automobile furnished with the gas-storing apparatus.

SOLUTION: This three-dimensional organic metal complex is composed of a bivalent metal ion, an organic ligand capable of forming a bidentate coordination and 2,3-pyrazinedicarboxylic acid and has a laminar structure. The complex can adsorb and store gas molecules in the space of crystal lattice. A compound having a relatively rigid molecular skeleton such as pyrazine and 4,4'- bipyridyl and having coordinating atoms on both ends is used as the organic ligand capable of forming a bidentate coordination. The gas-storing apparatus is composed of a pressure vessel having a gas-inlet and outlet port and a gas- storing three-dimensional organic metal complex composed of a bivalent metal ion, an organic ligand capable of forming a bidentate coordination and 2,3- pyrazinedicarboxylic acid, having a laminar structure and held in the space of the vessel. The automobile is furnished with the gas-storing apparatus.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227572

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 1/08			C 0 7 F 1/08	C
B 6 0 K 15/06			B 6 0 K 15/06	
C 0 7 C 7/12		6958-4H	C 0 7 C 7/12	
	9/04	6958-4H		9/04
C 1 0 L 3/10			F 0 1 K 27/00	D
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-40818

(22)出願日 平成8年(1996)2月28日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 関 建司

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 北川 進

東京都八王子市下柚木3-3-2-307

(72)発明者 近藤 満

神奈川県相模原市淵野辺4-38-22 アーバン406

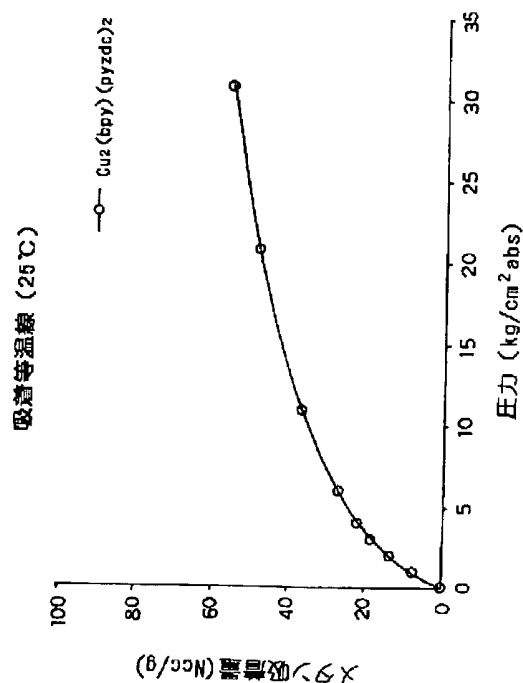
(74)代理人 弁理士 北村 修

(54)【発明の名称】 ガス貯蔵性有機金属錯体とその製造方法及びガス貯蔵装置並びにガス貯蔵装置を装備した自動車

## (57)【要約】

【課題】ガス貯蔵性を有する新規な金属錯体、および前記錯体をガス貯蔵性を利用したガス貯蔵装置、ならびに前記ガス貯蔵装置を装備した自動車を提供する。

【解決手段】3次元有機金属錯体は、2価の金属イオン、2座配位可能な有機配位子、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有するものであり、この錯体は、結晶格子の有する空間にガス分子を吸着、貯蔵することができる。2座配位可能な有機配位子として、ピラジン、4, 4'-ビピリジル等の比較的剛直な分子骨格を有し、その両端に配位可能な原子を有する化合物を使用する。ガス貯蔵装置は、ガスの出入りを備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、2価の金属イオンと2座配位可能な有機配位子、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な3次元有機金属錯体を収納したものであり、本発明の自動車は前記ガス貯蔵装置を装着したものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】2価の金属イオン、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸より構成される、ガス貯蔵可能な有機金属錯体。

【請求項2】前記2座配位可能な有機配位子は、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンより選択される有機配位子である、請求項1記載の、ガス貯蔵可能な有機金属錯体。

## 【請求項3】

【化1】 $\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{pyzdc})_2$

(bpyは4, 4'-ビピリジル、pyzdcは2, 3-ピラジンジカルボン酸を表す。)にて表されるものである、請求項1記載のガス貯蔵性有機金属錯体。

【請求項4】2価の金属イオンの溶液、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子の溶液、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする、2価の金属イオン、2座配位可能な有機配位子及び2, 3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な有機金属錯体の製造方法。

【請求項5】2座配位可能な有機配位子として、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンより選択される有機配位子を使用する、請求項4記載の、層状構造を有するガス貯蔵可能な金属錯体の製造方法。

【請求項6】2価の金属イオンとして、Cuイオンの溶液、2座配位可能な有機配位子として4, 4'-ビピリジルの溶液、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸の溶液を所定比率で混合し、反応させることを特徴とする請求項4記載の、層状構造を有するガス貯蔵可能な有機金属錯体の製造方法。

【請求項7】ガスの出入り口を備えた耐圧容器の内部に形成された空間に、2価の金属イオン、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、及び2, 3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な有機金属錯体を収納した、ガス貯蔵装置。

【請求項8】ガス貯蔵可能な金属錯体が、2座配位可能な有機配位子として、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンより選択される有機配位子を

使用したものである、請求項7記載のガス貯蔵装置。

【請求項9】前記ガス貯蔵可能な金属錯体が、

【化2】 $\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{pyzdc})_2$

(bpyは4, 4'-ビピリジル、pyzdcは2, 3-ピラジンジカルボン酸を表す。)にて表されるものである、請求項7記載のガス貯蔵装置。

【請求項10】請求項7、8又は9に記載のガス貯蔵装置を搭載し、前記ガス貯蔵装置より供給されるガスをエネルギー源として動く自動車。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な金属錯体に関し、その結晶構造中に分子を収納しうる空隙を有し、ガスを貯蔵する能力を有する金属錯体に関する。本発明の目的は、金属錯体として新規な構造を持ち、新しい用途として用いられ得る、あるいは、より高い機能を実現可能な金属錯体を提供することにある。また本発明は、前記金属錯体を使用したガス貯蔵装置、及び前記ガス貯蔵装置を装備した交通輸送手段、特に自動車にも関する。さらに、本発明にかかる金属錯体は、反応触媒やその担体、ガス組成物中の特定の成分を吸着除去して精製する処理剤や、処理装置にも使用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】可燃性のガスを貯蔵する技術としては、単に加圧し、体積を圧縮して高圧でボンベに充填する方法、冷却して液化し、断熱された容器に充填する方法、アセチレンのように、比較的低い圧力にしか圧縮できないガスをアセトン等の溶剤に溶解してボンベに充填する方法等が知られている。ガスをエネルギー源として使用する交通輸送手段としては、ボンベに充填したLPガスを燃料とした乗用車が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ガスを貯蔵する方法において、単に加圧するだけの方法では、高圧にするための特殊な加圧装置が必要である上に、水素ガス、メタンガス等を使用される20MPa(200kgf/cm<sup>2</sup>)にも及ぶ高圧に耐える性能を確保するためボンベの重量が極めて重くなり、取り扱い、搬送が困難である。また、液化する方法も特殊な圧縮装置と冷却装置を必要とし、容器も保温性能を確保するために特殊な構造のものを必要とする。さらに、溶剤を使用するものは、ガス中に溶剤の蒸気が混入する上に、溶剤分だけ搬送重量が余分にかかり、無駄であると共に、特殊なガスにしか使用できない。近年、水素を貯蔵する多孔質の合金が開発されたが、高価であり、ガス成分の種類が限定的である。

【0004】これに対し、ジカルボン酸銅錯体として、層状構造を有する錯体が見いだされ、その構造を利用した用途として、ガスの吸着・吸蔵による貯蔵、触媒、分子ふるい等の機能が期待されている。これらの錯体は、

その結晶構造中に空間を有し、その空間の大きさと構成成分の特性に応じ種々のガス成分を吸着・貯蔵しうるものであることが解明されつつあり、さらに各種の金属錯体の開発が期待される。また、本発明においては、LPガス以外のガス燃料をもエネルギー源とすることができ、かつ軽量の貯蔵装置を装備する交通輸送手段も提供する。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、2価の金属イオン、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、及び2、3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な有機金属錯体に関する。前記金属錯体を構成する及び剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子は、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンより選択される有機配位子である。

【0006】このような錯体としては、特に2価の金属イオンとして銅イオン( $\text{Cu}^{2+}$ )を使用した、

【化3】 $\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{byzdc})_2$

(bpyは4, 4'-ビピリジル、byzdcは2, 3-ピラジンジカルボン酸を表す。)にて表される金属錯体が好ましい。

【0007】本発明に使用される有機配位子は、剛直な分子構造を有し、その作用によりガスを吸着・貯蔵しうる結晶格子中の空間が形成される。「剛直な分子構造」とは、C-C結合等のように回転可能な結合を含まず、従って、金属に配位可能な原子間の距離が変動しない分子構造であることを意味する。このような分子の両末端に、金属イオンに配位可能な、窒素等の原子を有している配位子が好適である。配位可能な原子は、有機配位子の分子の両末端に、分子内で点対称に存在していることが特に好ましい。

【0008】本発明の金属錯体は、2価の金属イオンの溶液、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、及び2、3-ピラジンジカルボン酸の溶液を所定比率で混合し、反応させて得られるものであり、結晶の成長に適した条件を選択して合成される。

【0009】本発明はガス貯蔵装置にも関する。例としては図3に示され、この図に基づいて説明すると、ガス貯蔵装置1は、ガスの出入り口4a、4bを備えた耐圧容器2の内部に形成された空間5に、2価の金属イオン、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、及び2、3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な3次元有機金属錯体3を収納して構成さ

れる。かかる貯蔵装置は、簡易な充填装置を使用してガスを充填することができると共に、ガス吸着能を有する金属錯体を収納しているため内圧の低い状態で多くのガスを貯蔵することができ、貯蔵装置自体の構造も簡易でかつ軽量に設計することが可能であり、内燃機関、燃料電池等の燃料となるメタン、天然ガス等を容易に搬送することが可能となる。したがって、かかる貯蔵装置は、自動車、船舶等の交通輸送手段、およびこれらに使用される発電機、冷凍機等の付属設備のエネルギー供給源として使用が可能である。

【0010】前記ガス貯蔵装置に収納して使用するガス貯蔵可能な金属錯体は、2座配位可能な有機配位子として、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンより選択される有機配位子を使用したものであることが好ましい。かかる配位子を使用した金属錯体が、ガスを吸着しうる結晶格子空間を形成しうるからである。これらの金属錯体のうち、特に、その化学構造が前記〔化3〕にて表されるものであることが好ましい。その理由は、4, 4'-ビピリジルが、その化学構造上メタンの吸着貯蔵に適した結晶格子空間を形成するからである。また、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンも、同様の理由により、好ましい錯体を形成する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、2価の金属イオン、剛直な骨格の両末端に前記金属イオンに配位可能な原子を有する2座配位可能な有機配位子、及び2、3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な3次元有機金属錯体に関する。このような金属錯体は、その層状構造に基づく層間に比較的大きな空間を形成し、その空間はガス分子を収納しうる大きさであるため、ガスを吸着、貯蔵する性能が得られるものと推定される。

【0012】本発明の金属錯体を構成する2座配位可能な有機配位子は、ピラジン、4, 4'-ビピリジル、トランス-1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 4'-ジシアノビフェニル、1, 2-ジシアノエチレン、1, 4-ビス(4-ピリジル)ベンゼンより選択される有機配位子であることが好ましい。かかる配位子は、分子の両末端に金属イオンに配位可能な原子、好ましくは窒素原子を有し、かつ分子に剛直性があるため、その両末端、好ましくは分子内の点対称の位置に存在する窒素原子が、それぞれ別の金属イオンに配位し、その(金属イオン-配位子)の繰り返し構造が錯体の結晶格子中で形成され、このような格子が場合によっては積層された構造を形成することにより、ガス貯蔵可能な層状構造が形成されるものと考えられる。配位子中の、金属に配位した原子、ここでは窒



素原子間の距離はこの配位子により決定されるため、当該配位子の選択により、吸着される分子の大きさが変更でき、従って、貯蔵しうるガス成分の選択も可能となる。また、原料化合物である金属塩の陰イオンによっても変動しうる。

【0013】前記錯体に適する金属イオンとしては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム等のV I I I族の金属イオン、銅、亜鉛、カドミウム、水銀、鉛、マンガン等の金属イオンが使用でき、これらの金属イオンの硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、テトラフルオロほう酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ハロゲン塩、炭酸塩、蟻酸塩、酢酸塩等を前記金属イオンの原料として使用することができる。特に、金属イオンとして銅イオンを使用したものが好ましく、この場合、使用する原料としては、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅等の無機塩、蟻酸銅、酢酸銅等の有機塩を使用することができる。

【0014】金属錯体は、金属イオン塩の溶液、有機配位子の溶液、及び2、3-ピラジンジカルボン酸の溶液を混合し、反応させ、錯体化することにより得られるものであり、各原料の比率が所定の比となるように混合し、均一に攪拌したのち、所定の条件で反応させ、錯体の結晶を生成させる。反応条件は、金属イオンと配位子の組み合わせによって異なるが、外見上は粉体であっても、結晶がある程度の大きさに成長しないと結晶中の空間が十分に得られない。好ましくは、室温に近い条件で長時間反応させる。必要に応じ、加熱による反応の促進、溶剤の蒸発等を行ってもよい。反応温度は-10℃～100℃、好ましくは10℃～60℃である。

【0015】本発明において、金属塩を溶解させる溶剤としては、水、アセトン、その他メタノール、エタノール等のアルコール類、その他金属に強く配位しないで金属塩を溶解するものが好ましく、単独で又は混合して使用する。また、有機配位子を溶解させる溶剤としても強く金属に配位しないものが使用可能であり、水、他、アセトン、MEK、MIBK等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノールやエタノール等のアルコール類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン等の有機溶剤を単独で又は混合して使用する。

【0016】本発明の金属錯体を製造するのに使用する前記溶剤は、相互に均一に混和するもの、相互に混和せず相分離するもの、いずれの組み合わせも使用できる。「混和」する場合とは、例えば、水とアセトン、水とエタノール等のように、いかなる比率でも均一に相溶する組み合わせの他、ある一定の組成範囲のみで均一に相溶する水とメチルエチルケトン(MEK)等の組み合わせでもかまわない。溶剤は、原料化合物の溶解性、溶剤自

体の相溶性、生成する錯体の溶解度、反応への影響等を考慮して選択される。水とヘキサンのように、完全に相分離する溶剤の組み合わせによると、分離した界面に結晶が生成する。

【0017】得られた錯体は、常法により濾過し、乾燥する。乾燥は、好ましくは、減圧下に、加熱して行う。乾燥が不十分な場合は、結晶格子空間に溶剤分子が残る、ガス吸着性能が十分に発揮されず、吸着後脱着されたガスの溶剤含有率が高くなる。水等の低揮発性の溶剤を使用した場合は、その水等と相溶する高揮発性の有機溶剤にて洗浄し、さらに、これら水等の低揮発性の溶剤と共沸する有機溶剤、例えば水に対してはエタノール、アセトン等の親水性溶剤で洗浄したのち乾燥することも好ましい態様である。

【0018】次に、本発明の錯体を使用したガス貯蔵装置について図3に基づき説明する。ガス貯蔵装置2は、ガス出入口を備えた、密閉容器であり、耐圧容器であることが好ましい。ガス出入口4a、4bは、容器本体に別々に取り付けられていても良く、一つを兼用または2重管構造としてもよい。圧力指示装置の取付は自由である。容器本体内部の空間に、金属イオン、2座配位可能な有機配位子、及び2、3-ピラジンジカルボン酸より構成され、層状構造を有し、ガス貯蔵可能な3次元有機金属錯体3を収納して構成される。容器本体内部は、収納した錯体とガスの接触、ガスの流通を良くするために区画5、柵6等を設け、また、錯体が粉体である場合にはメッシュ状の材料にて前記区画5、柵6等を製作することが好ましく、適当なバインダーを使用して顆粒状、又はペレット状に成形することも好ましい態様である。容器本体外周部、又は必要に応じて内部には、貯蔵するガス成分の、錯体への吸着、脱着を促進するための加熱・冷却を行う装置を設けることも好ましい。なお、図3の例では、ガスの流通を良くするために、空間7を設けてある。

【0019】ガス貯蔵容器に収納する金属錯体は、請求項1または2に記載した錯体であり、かかる錯体の使用により、比較的低い圧力にてガスが貯蔵可能となり、容器にガスを充填するために特殊な加圧装置、冷却装置を必要とせず、また特殊な断熱容器も必要とせずガスを貯蔵・搬送することができる。本発明にかかるガス貯蔵容器への、ガスの充填は、適当なガス加圧装置を介して貯蔵容器にガスを送り込むことにより行う。この際、ガスの金属錯体への吸着は通常発熱反応であるため、容器を同時に冷却することが好ましい。本発明のガス貯蔵容器から、貯蔵したガスを取り出すときは、取り出し側の圧力を貯蔵装置に対し、相対的に低圧にし、同時に貯蔵装置を加熱することにより促進する。

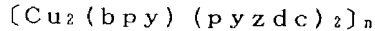
【0020】図4には、ガス貯蔵装置1を備えたガス自動車9の概略構成を例示した。この例においては、ガス自動車9は燃料供給源として、本発明のガス貯蔵性金属

錯体が収納されたガス貯蔵装置1を備えるとともにこのガス貯蔵装置1に貯蔵された天然ガス等の可燃性ガスを燃料とする内燃機関としてのエンジン10を備えている。この例の他、ガス燃料を利用した燃料電池をエネルギー源とし、モーターを駆動源とした自動車も可能である。なお、図4に示す自動車に使用したガス貯蔵装置は、図3のものとは別の実施例である。

#### 【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

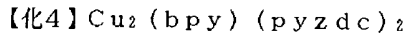
(錯体合成例1) 硫酸銅0.02M水溶液50mlに、  
10 ビピリジルの0.01M、2,3-ピラジンジカルボン酸0.02Mのエタノール/水=1/1の混合溶媒溶液50mlを加えて混合し、室温にて1日放置し、生じた青色の沈殿物を吸引濾過した後、室温にて真空乾燥したところ、目的物である錯体が0.35g得られた。この錯体を元素分析することにより、組成式が、



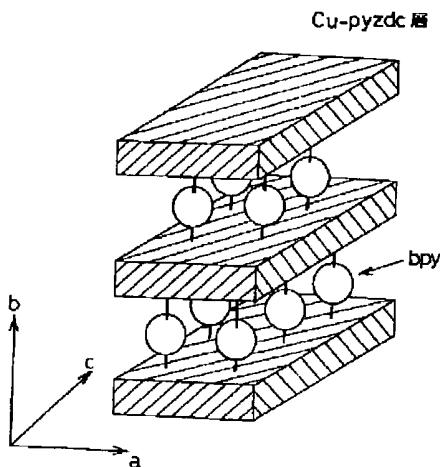
で表されるものであることが判明した。

【0022】この結晶についてX線回折を行い、構造を解析した結果、Cuとpyzdcが形成する層構造がbpyによって連結されて多層構造となって結晶を構成しており、この層間にガスを貯蔵しうる空間が形成されているものと推定される。この層構造を模式的に示したのが図1である。

【0023】(ガス貯蔵能力の測定1) 錯体合成例1にて得られた、



【図1】



なる組成の錯体について、メタンの吸着能力を測定した。実験条件は、

使用ガス：メタン(純度 99.99%)

温度 : 25℃

時間 : 平衡に達するまで(数秒間)

にて行った。結果を図1に示した。この結果より、化3にて示される組成を有する金属錯体は、メタンの吸着に対して選択性を有していることが判る。

#### 【0024】

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{pyzdc})_2$ 組成の錯体の結晶構造模式図。

【図2】Cuを使用した金属錯体の、メタンガス吸着特性測定性能を測定したグラフ。

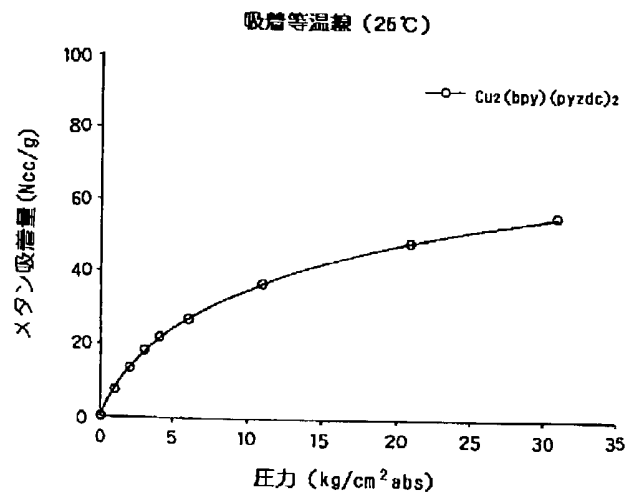
【図3】ガス貯蔵装置の概略図。

【図4】ガス自動車のモデル図。

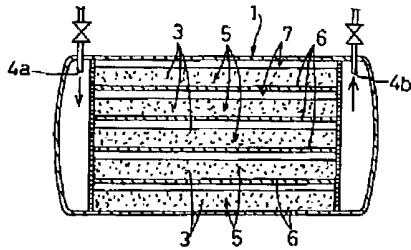
【符号の説明】

- |    |        |
|----|--------|
| 1  | ガス貯蔵装置 |
| 2  | 圧力容器   |
| 3  | 金属錯体   |
| 4a | ガス出口   |
| 4b | ガス入口   |
| 5  | 区画     |
| 6  | 棚部材    |
| 7  | 空間     |
| 9  | 自動車    |
| 10 | 内燃機関   |

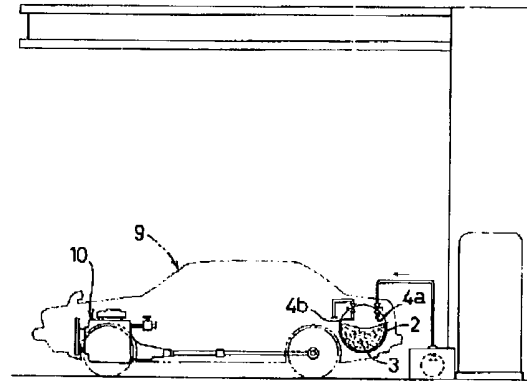
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C10L 3/06

F01K 27/00

識別記号

弁内整理番号

6958-4H

6958-4H

F I

C10L 3/00

技術表示箇所

D

A

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a new metal complex, this invention has the opening which can contain a molecule in the crystal structure, and relates to the metal complex which has the capacity to store gas. The purpose of this invention has structure new as a metal complex, and may be used as a new application, or is to offer the metal complex which can realize a higher function. Moreover, this invention relates also to a traffic transportation means by which the gas storage equipment which used said metal complex, and said gas storage equipment were equipped, especially an automobile. Furthermore, the metal complex concerning this invention is usable also to the processing agent which carries out adsorption treatment of the specific component in a reaction catalyst, its support, and a gas constituent, and refines it, and a processor.

[0002]

[Description of the Prior Art] The approach of dissolving gas compressible only into a comparatively low pressure in solvents, such as an acetone, like the approach of only pressurizing, compressing the volume as a technique of storing inflammable gas, and filling up with high pressure into a bomb, the approach of cooling and liquefying and filling up the insulated container, and acetylene, and filling up a bomb etc. is learned. As a traffic transportation means to use gas as an energy source, the passenger car which used as the fuel the LP gas with which the bomb was filled up is known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the approach of storing gas, in order to secure the engine performance which bears the high pressure which also attains to 20MPa(s) (200 kgf/cm<sup>2</sup>) used for hydrogen gas, methane, etc., the weight of a bomb becomes very heavy, it is dealt with to the top which needs the special pressurizer for making it high pressure by the approach of only pressurizing, and conveyance is difficult for it. Moreover, the approach of liquefying also needs a special compression equipment and a special cooling system, and in order that a container may also secure heat retention, the thing of special structure is needed. Furthermore, the steam of a solvent mixes upwards into gas, conveyance weight is applied too much by the solvent by what uses a solvent, and it can be used only for special gas while it is useless. Although the alloy of the porosity which stores hydrogen was developed in recent years, it is expensive and the class of gas constituents is restrictive.

[0004] On the other hand, the complex which has the layer structure is found out as a dicarboxylic acid copper complex, and functions, such as storage by adsorption and occlusion of gas, a catalyst, and a molecular sieve, are expected as an application using the structure. It is being solved that it is what these complexes have space in the crystal structure, embrace the magnitude of the space and the property of a constituent, and can adsorb and store various gas constituents, and development of further various kinds of metal complexes is expected. Moreover, in this invention, a traffic transportation means to be also able to make fuel gas other than LP gas into an energy source, and to equip lightweight storage equipment is also offered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention consists of organic ligand [ which has the atom which can be configured in said metal ion in a divalent metal ion and the both ends of an upright frame / in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid, has the layer structure, and relates to the organometallic complex in which a gas storage is possible. The organic ligand which constitutes said metal complex, which reaches and has the atom which can be configured in said metal ion in the both ends of an upright frame and in which 2 seat coordination is possible is an organic ligand chosen from - bipyridyl, transformer -1, 2-screw (4-pyridyl) ethylene, 1, 4-dicyano benzene, and pyrazine, 4, and 4 '4, 4'-dicyano biphenyl, 1, 2-dicyano ethylene, 1, and 4-screw (4-pyridyl) benzene. [0006] It is [Formula 3] which used the copper ion ( $\text{Cu}^{2+}$ ) as a divalent metal ion especially as such a complex. The metal complex expressed with  $\text{Cu}2(\text{bpy})$  ( $\text{byzdc}$ ) 2 (bpy expresses a 4 and 4'-bipyridyl and  $\text{byzdc}$  expresses 2 and 3-pyrazine dicarboxylic acid.) is desirable.

[0007] The organic ligand used for this invention has the upright molecular structure, and the space in the crystal lattice which can adsorb and store gas according to the operation is formed. "The upright molecular structure" means that it is the molecular structure to which the distance between the atoms which can be configured to a metal is not changed like C-C association, excluding [ therefore ] pivotable association. The ligand which has atoms which can be configured in a metal ion, such as nitrogen, is suitable for the both ends of such a molecule. The atom which can be configured has especially the desirable thing existed in the both ends of the molecule of an organic ligand by intramolecular at point symmetry.

[0008] The metal complex of this invention makes the solution of organic ligand [ which has the atom which can be configured in said metal ion / in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid mix and react to the solution of a divalent metal ion, and the both ends of an upright frame by the predetermined ratio, is obtained, chooses the conditions suitable for crystal growth, and is compounded.

[0009] This invention relates also to gas storage equipment. When it is shown in drawing 3 as an example and explains based on this drawing, gas storage equipment 1 To the space 5 formed in the interior of the proof-pressure container 2 equipped with the entrances 4a and 4b of gas It consists of organic ligand [ which has the atom which can be configured in said metal ion in a divalent metal ion and the both ends of an upright frame / in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid, and it has the layer structure, and the three-dimension organometallic complex 3 in which a gas storage is possible is contained, and it is constituted. Since this storage equipment has contained the metal complex which has gas adsorption ability while being filled up with gas using simple restoration equipment, it becomes it is possible to be able to store much gas and to also design the structure of storage equipment itself simply lightweight in the condition that internal pressure is low, and possible [ conveying easily the methane used as fuels, such as an internal combustion engine and a fuel cell, natural gas, etc. ]. Therefore, this storage equipment can be used as an energy source of supply of ancillary facilities, such as traffic transportation means, such as an automobile and a vessel, and a generator used for these, and a refrigerator.

[0010] As for the metal complex which is contained and used for said gas storage equipment and in which a gas storage is possible, it is desirable to use the organic ligand chosen from - bipyridyl, transformer -1, 2-screw (4-pyridyl) ethylene, 1, 4-dicyano benzene, and pyrazine, 4, and 4 '4, 4'-dicyano biphenyl, 1, 2-dicyano ethylene, 1, and 4-screw (4-pyridyl) benzene as an organic ligand in which 2 seat coordination is possible. It is because the metal complex which used this ligand can form the crystal-lattice space which can adsorb gas. It is desirable that it is what the chemical structure is especially expressed to above [-izing 3] among these metal complexes. The reason is that a 4 and 4'-bipyridyl forms the crystal-lattice space suitable for adsorption storage of the chemical structure top methane. Moreover, 1 and 4-screw (4-pyridyl) benzene also forms a desirable complex for the same reason.

[0011] [Embodiment of the Invention] This invention consists of organic ligand [ which has the atom which can be configured in said metal ion in a divalent metal ion and the both ends of an upright frame / in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid, has the layer structure, and

relates to the three-dimension organometallic complex in which a gas storage is possible. Such a metal complex forms comparatively big space between the layers based on the layer structure, and since the space is the magnitude which can contain a gas molecule, it is presumed to be that from which the engine performance which adsorbs gas and stores it is obtained.

[0012] As for the organic ligand which constitutes the metal complex of this invention and in which 2 seat coordination is possible, it is desirable that it is the organic ligand chosen from - bipyridyl, transformer -1, 2-screw (4-pyridyl) ethylene, 1, 4-dicyano benzene, and pyrazine, 4, and 4 '4, 4'-dicyano biphenyl, 1, 2-dicyano ethylene, 1, and 4-screw (4-pyridyl) benzene. The atom which can configure this ligand in the both ends of a molecule at a metal ion, since it has a nitrogen atom preferably and stiffness is in a molecule, The both ends and the nitrogen atom which exists in the location of the point symmetry of intramolecular preferably a respectively different metal ion -- configuring -- the (metal ion-ligand) -- it is thought by forming repeat structure in the crystal lattice of a complex, and forming the structure where the laminating of such a grid was carried out depending on the case that the layer structure in which a gas storage is possible is formed. Since the distance between nitrogen atoms is determined by this ligand, the selection of the gas constituents which can change the molecular size adsorbed, therefore can be stored by selection of the ligand concerned of it is also attained here [ the atom and here ] where it configured to the metal in a ligand. Moreover, it may change also with the anion of the metal salt which is a raw material compound.

[0013] As a metal ion suitable for said complex, metal ions, such as the metal ion of VIII groups, such as alkaline earth metal ion, such as beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium, iron, cobalt, nickel, and palladium, copper, zinc, cadmium, mercury, lead, and manganese, can be used, and the sulfate of these metal ions, a nitrate, a perchlorate, tetrafluoro way acid chloride, a hexafluoro phosphoric acid salt, haloid salt, a carbonate, formate, acetate, etc. can be used as a raw material of said metal ion. What used the copper ion as a metal ion especially is desirable, and can use organic salt, such as mineral salt of a copper sulfate, a copper nitrate, copper carbonate, etc., formic acid copper, and copper acetate, as a raw material used in this case.

[0014] A metal complex mixes the solution of solution [ of a metal ion salt ], solution [ of an organic ligand ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid, after being obtained by complex-izing, mixing so that the ratio of each raw material may serve as a predetermined ratio, and stirring to homogeneity, is made to react on condition that predetermined, and makes the crystal of a complex to make it react and generate. Although a reaction condition changes with combination of a metal ion and a ligand, even if appearance tops are fine particles, unless a crystal grows up to be a certain amount of magnitude, the space under crystal is not fully obtained. Preferably, a long duration reaction is carried out on the conditions near a room temperature. Promotion of the reaction by heating, evaporation of a solvent, etc. may be performed if needed. -10 degrees C - 100 degrees C of reaction temperature are 10 degrees C - 60 degrees C preferably.

[0015] In this invention, what dissolves a metal salt without configuring to alcohols, such as water, other methanols of acetone \*\*, and ethanol, and other metals strongly as a solvent in which a metal salt is dissolved is desirable, and is independent, or mixes and uses it. Moreover, what is not configured to a metal strongly as a solvent in which an organic ligand is dissolved is usable, and is independent in organic solvents, such as alcohols, such as ester, such as ketones, such as an acetone besides water, MEK, and MIBK, ethyl acetate, and butyl acetate, a methanol, and ethanol, an acetonitrile, a tetrahydrofuran, dioxane, dimethylformamide, dimethylacetamide, toluene, and a hexane, or mixes and uses it.

[0016] What mixes with homogeneity mutually, the thing which does not mix mutually but carries out phase separation, and any combination can be used for said solvent used for manufacturing the metal complex of this invention. When "mixing", combination, such as water, an acetone and water, water that is compatible in homogeneity like ethanol only in a certain fixed presentation range besides the combination dissolved in homogeneity by any ratios, and a methyl ethyl ketone (MEK), is sufficient. A solvent is chosen in consideration of the solubility of a raw material compound, the compatibility of the solvent itself, the solubility of the complex to generate, the effect on a reaction, etc. According to the

combination of the solvent which carries out phase separation completely, like water and a hexane, a crystal generates to the separated interface.

[0017] The obtained complex is filtered with a conventional method and dried. Preferably, to the bottom of reduced pressure, desiccation is heated and is performed. When desiccation is inadequate, a solvent molecule remains in crystal-lattice space, and the solvent content of the gas by which the gas adsorption engine performance was not fully demonstrated, but after [ adsorption ] desorption was carried out becomes high. When solvents of low volatility, such as water, are used, it is also a desirable mode to dry, after the water etc. and the dissolving organic solvent of high volatility wash and hydrophilic solvents, such as ethanol and an acetone, wash further to the organic solvent which carries out azeotropy to solvents of low volatility, such as these water, for example, water.

[0018] Next, the gas storage equipment which used the complex of this invention is explained based on drawing 3 . As for gas storage equipment 2, it is desirable that it is the well-closed container equipped with the gas entrance, and is a proof-pressure container. The gas entrances 4a and 4b may be separately attached in the body of a container, and are good also considering one as combination or double tubing structure. Attachment of a pressure designating device is free. It consists of metal ion, organic ligand [ in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid, and it has the layer structure, and to the space inside the body of a container, the three-dimension organometallic complex 3 in which a gas storage is possible is contained, and it is constituted. It is a mode also with desirable [ the interior of the body of a container ] preparing a partition 5 and shelf 6 grade, in order to improve contact of the complex and gas which were contained, and circulation of gas, and manufacturing said partition 5 and shelf 6 grade with a mesh-like ingredient, when complexes are fine particles, and desirable also fabricating to granularity or a pellet type using a suitable binder. It is also desirable to form the equipment which performs heating and cooling for promoting adsorption to the complex of the gas constituents to store and desorption in the interior the body periphery section of a container or if needed. In addition, in the example of drawing 3 , in order to improve circulation of gas, space 7 is formed.

[0019] The metal complex contained in a gas storage container is a complex indicated to claims 1 or 2, by use of this complex, storage of gas is attained by the comparatively low pressure, in order to fill up a container with gas, it does not need a special pressurizer and a cooling system, and does not need a special heat insulation container, either, but can store and convey gas. Restoration of gas to the gas storage container concerning this invention is performed by sending gas into a storage container through a suitable gas pressurizer. Under the present circumstances, since the adsorption to the metal complex of gas is usually exothermic reaction, it is desirable to cool a container to coincidence. When taking out the stored gas from the gas storage container of this invention, the pressure by the side of ejection is relatively made into low voltage to storage equipment, and it promotes by heating storage equipment to coincidence.

[0020] In drawing 4 , the outline configuration of the gaseous fuel automobile 9 equipped with gas storage equipment 1 was illustrated. In this example, a gaseous fuel automobile 9 is equipped with the engine 10 as an internal combustion engine which uses as a fuel inflammable gas, such as natural gas stored in this gas storage equipment 1, while it is equipped with the gas storage equipment 1 with which the gas storage nature metal complex of this invention was contained as a fuel source. The automobile which made the energy source the fuel cell using fuel gas besides this example, and made the motor the driving source is also possible. In addition, the gas storage equipment used for the automobile shown in drawing 4 is an example different from the thing of drawing 3 .

[0021]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

(Example 1 of complex composition) 0.01M and 2 of a bipyridyl, and 50ml of mixed solvent solutions of ethanol / water =1/1 of 3-pyrazine dicarboxylic acid 0.02M were added to 50ml of copper-sulfate 0.02M water solutions, and it mixed, and after carrying out suction filtration of the blue precipitate which left on the 1st and was produced at the room temperature, when the vacuum drying was carried out at the room temperature, 0.35g of complexes which are the specified substance was obtained. By carrying out elemental analysis of this complex, it became clear that an empirical formula was what is

expressed with  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{pyzdc})_2] \cdot n$ .

[0022] As a result of performing an X diffraction about this crystal and analyzing structure, the layer structure which Cu and pyzdc form is connected by bpy, turns into multilayer structure, the crystal is constituted, and that in which the space which can store gas between this layer is formed is presumed. Drawing 1 showed this layer structure typically.

[0023] (Measurement 1 of gas storage capacity) [Formula 4] obtained in the example 1 of complex composition  $\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{pyzdc})_2$  -- the adsorption capacity force of methane was measured about the complex of a presentation. Experiment conditions are the gas: methane (purity 99.99%) used.

Temperature : 25-degree-C time amount : Until it reaches a balance (for several seconds)

It carried out by being alike. The result was shown in drawing 1. It turns out that the metal complex which has the presentation shown by \*\* 3 from this result has selectivity to adsorption of methane.

[0024]

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organometallic complex which consists of organic ligand [ which has the atom which can be configured in said metal ion in a divalent metal ion and the both ends of an upright frame / in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid and in which a gas storage is possible.

[Claim 2] The organic ligand in which said 2 seat coordination is possible is an organometallic complex which is the organic ligand chosen from - bipyridyl, transformer -1, 2-screw (4-pyridyl) ethylene, 1, 4-dicyano benzene, and pyrazine, 4, and 4 '4, 4'-dicyano biphenyl, 1, 2-dicyano ethylene, 1, and 4-screw (4-pyridyl) benzene and in which a gas storage according to claim 1 is possible.

[Claim 3]

[Formula 1] The gas storage nature organometallic complex according to claim 1 which is what is expressed with Cu<sub>2</sub>(bpy) (pyzdc) 2 (bpy expresses a 4 and 4'-bipyridyl and pyzdc expresses 2 and 3-pyrazine dicarboxylic acid.).

[Claim 4] It consists of divalent metal ion [ which is characterized by mixing and making the solution of solution / of a divalent metal ion /, solution / of the organic ligand which has the atom which can be configured in said metal ion in the both ends of an upright frame, and in which 2 seat coordination is possible / and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid react by the predetermined ratio ], organic ligand [ in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid, has the layer structure, and is the manufacture approach of the organometallic complex in which a gas storage is possible.

[Claim 5] The manufacture approach of the metal complex in which a gas storage is possible which uses the organic ligand chosen from - bipyridyl, transformer -1, 2-screw (4-pyridyl) ethylene, 1, 4-dicyano benzene, and pyrazine, 4, and 4 '4, 4'-dicyano biphenyl, 1, 2-dicyano ethylene, 1, and 4-screw (4-pyridyl) benzene as an organic ligand in which 2 seat coordination is possible of having the layer structure according to claim 4.

[Claim 6] The manufacture approach of the organometallic complex which has the layer structure according to claim 4 characterized by mixing and making the solution of solution [ of a 4 and 4'-bipyridyl ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid react by the predetermined ratio as a divalent metal ion as the solution of Cu ion, and an organic ligand in which 2 seat coordination is possible and in which a gas storage is possible.

[Claim 7] Gas storage equipment which is constituted from organic ligand [ which has the atom which can be configured in said metal ion / in which 2 seat coordination is possible ] and 2, and 3-pyrazine dicarboxylic acid by a divalent metal ion and the both ends of an upright frame, has the layer structure to the space formed in the interior of the proof-pressure container equipped with the entrance of gas, and contained to it the organometallic complex in which a gas storage is possible.

[Claim 8] Gas storage equipment according to claim 7 with which the metal complex in which a gas storage is possible uses the organic ligand chosen from - bipyridyl, transformer -1, 2-screw (4-pyridyl) ethylene, 1, 4-dicyano benzene, and pyrazine, 4, and 4 '4, 4'-dicyano biphenyl, 1, 2-dicyano ethylene, 1, and 4-screw (4-pyridyl) benzene as an organic ligand in which 2 seat coordination is possible.

[Claim 9] The metal complex in which said gas storage is possible is [Formula 2]. Gas storage equipment according to claim 7 which is what is expressed with  $\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{pyzdc})_2$  (bpy expresses a 4 and 4'-bipyridyl and pyzdc expresses 2 and 3-pyrazine dicarboxylic acid.).

[Claim 10] The automobile which moves the gas which carries gas storage equipment according to claim 7, 8, or 9, and is supplied from said gas storage equipment as an energy source.

---

[Translation done.]